

JP 63-63770

AN 1988:439182 CAPLUS  
 DN 109:39182  
 ED Entered STN: 05 Aug 1988  
 TI Storage-stable heat-resistant adhesives for copper-clad **printed circuit** boards  
 IN Matsuda, Yoshimune  
 PA Risho Kogyo Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 3 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C09J003-16  
 ICS C08L029-14; C09J003-14; C09J003-16  
 ICA B32B015-08; C08K005-05; C08K005-09; C08K005-10  
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)  
 Section cross-reference(s): 76

FAN.CNT 1

|      | PATENT NO.     | KIND | DATE     | APPLICATION NO. | DATE     |
|------|----------------|------|----------|-----------------|----------|
| ✓ PI | JP 63063770    | A2   | 19880322 | JP 1986-208358  | 19860903 |
|      | JP 03040072    | B4   | 19910617 |                 |          |
| PRAI | JP 1986-208358 |      | 19860903 |                 |          |

OS MARPAT 109:39182

AB The title adhesives are composed of poly(vinyl butyral), phenolic resols, and **epoxy resins** and contain 0.5-8.0% pyrogallol (I), gallic acid, and/or its esters as inhibitors for reaction of epoxy resins with phenolic resols. Thus, an adhesive contg. Denka Butyral 5000A 48, phenolic resol 28, Epikote 828 24, and I 1% was stored 20 h at 60.degree.. Cu foil was coated with this adhesive, dried at 150.degree., and hot pressed with a moistened phenolic resin-impregnated base material to give a laminate with soldering heat resistance 15 s and peel strength 2.00 kg/cm, vs. 9 and 1.85, resp., for the laminate prepd. without I.

ST copper clad laminate adhesive; **epoxy resin** adhesive laminate; phenolic resol adhesive laminate; vinyl butyral resin adhesive laminate; pyrogallol contg adhesive laminate; gallic acid contg adhesive laminate; **printed circuit** board adhesive; shelf life **epoxy resin** adhesive; storage stability **epoxy resin** adhesive

IT **Epoxy resins**, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)

(adhesives contg., for copper-clad laminates for **printed circuit** boards)

IT Stabilizing agents

(pyrogallol (derivs.), **epoxy resin** adhesives contg.)

IT Vinyl acetal polymers

RL: USES (Uses)

(butyrals, blends of (Denka Butyral 5000A), with resols and **epoxy resins**, for adhesives for **printed circuit** boards)

IT Adhesives

(heat-resistant, poly(vinyl butyral)-resol-**epoxy resin** blends, contg. storage stabilizers, for **printed circuit** boards)

IT Electric circuits

(printed, boards, adhesives for, poly(vinyl butyral)-resol-**epoxy resin** blends as, heat-resistant)

IT Phenolic resins, uses and miscellaneous

INT  
no thix

3,4,5-trihydroxy  
benzoic acid  
inhibitor

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
(resol, adhesives, contg. poly(vinyl butyrals), **epoxy resins** and storage stabilizers, for **printed circuit boards**)

IT Phenols, uses and miscellaneous  
RL: USES (Uses)  
(trihydric, storage stabilizers, **epoxy resin** adhesives contg., for copper-clad laminates)

IT **25068-38-6**, Epikote 828  
RL: USES (Uses)  
(adhesives contg., for copper-clad laminates for **printed circuit boards**)

IT 7440-50-8, Copper, uses and miscellaneous  
RL: USES (Uses)  
(laminates, for **printed circuit boards**, adhesives for)

IT 87-66-1, Pyrogallol 121-79-9, Propyl gallate **149-91-7**, Gallic acid, uses and miscellaneous  
RL: USES (Uses)  
(storage stabilizers, **epoxy resin** adhesives contg., for copper-clad laminates)

DERWENT-ACC-NO: 1988-116684

DERWENT-WEEK: 198817

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Adhesive for copper-clad laminate -  
comprises polyvinyl butyral resin, resol phenolic resin  
and epoxy resin and pyrogallol, gallic acid or gallate as  
retarding agent

PATENT-ASSIGNEE: RISHO KOGYO KK[RISH]

PRIORITY-DATA: 1986JP-0208358 (September 3, 1986)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO        | PAGES | PUB-DATE       | MAIN-IPC |
|---------------|-------|----------------|----------|
| JP 63063770 A |       | March 22, 1988 | N/A      |
| 003           | N/A   |                |          |
| JP 91040072 B |       | June 17, 1991  | N/A      |
| 000           | N/A   |                |          |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO         | APPL-DATE | APPL-DESCRIPTOR   | APPL-NO |
|----------------|-----------|-------------------|---------|
| JP 63063770A   |           | N/A               |         |
| 1986JP-0208358 |           | September 3, 1986 |         |
| JP 91040072B   |           | N/A               |         |
| 1986JP-0208358 |           | September 3, 1986 |         |

INT-CL (IPC): B32B015/08, C08G059/62, C08K005/05,  
C08L029/14,  
C08L063/00, C09J003/16, C09J163/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63063770A

BASIC-ABSTRACT:

The adhesive comprises polyvinyl butyral resin, resol phenolic resin and epoxy resin, and pyrogallol, gallic acid or gallate as retarding agent. Content of

retarding agent is 0.5-8.0 wt.% in the whole resin solid matter. The gallate is a cpd. of formula (I) (R = 1-18C alkyl).

USE/ADVANTAGE - This adhesive provides good soldering heat resistance and stable adhesion between insulating substrate and copper foil (regardless of whether dry or wet) even after heat treatment, and sufficiently endures the recent severe use condition.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ADHESIVE COPPER CLAD LAMINATE COMPRISE  
POLYVINYL BUTYRAL RESIN  
RESOL PHENOLIC RESIN POLYEPOXIDE RESIN  
PYROGALLOL GALLIC ACID  
GALLATE RETARD AGENT

DERWENT-CLASS: A14 A21 A81 E14 G03 P73

CPI-CODES: A05-A01E2; A05-A01E3; A05-C01B; A07-A04;  
A07-A04A; A07-A04B; A08-D;  
A10-E02; A12-A05; A12-E07A; E10-C03; E10-E02D3;  
G03-B02D2;  
G03-B02E2; G03-B02E3;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

G014 G100 H4 H403 H443 H8 M280 M320 M414 M510  
M520 M531 M540 M782 M903 M904 M910 Q130 Q331

Specific Compounds

00539M

Registry Numbers

3102R 1678D

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

H4 H403 H443 H8 J0 J011 J131 J231 M210 M211  
M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224  
M225 M231 M232 M233 M272 M280 M281 M320 M414 M510  
M520 M531 M540 M782 M903 M904 Q130 Q331

Markush Compounds

198817-C9201-M

Registry Numbers

3102R 1678D

PAT-NO: JP363063770A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63063770 A  
TITLE: ADHESIVE FOR COPPER-CLAD LAMINATE  
PUBN-DATE: March 22, 1988

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
MATSUDA, YOSHIMUNE

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME RISHIYOU KOGYO KK  
COUNTRY  
N/A

APPL-NO: JP61208358  
APPL-DATE: September 3, 1986

INT-CL (IPC): C09J003/16, C08L029/14 , C09J003/14 ,  
C09J003/16 , B32B015/08  
C08K005/05 , C08K005/09 , C08K005/10

US-CL-CURRENT: 428/417, 428/461 , 428/463

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an adhesive which has good adhesion between copper foil and an insulating substrate; said adhesion being capable of withstanding severe working conditions, and which has good adhesion stability, by blending an adhesive with pyrogallol, gallic acid or its ester as a retarder.

CONSTITUTION: An adhesive is obtd. by blending a polyvinyl butyral resin, a resol type phenolic resin and an epoxy resin with 0.8~8.0wt% (based on the

amount of resin solid) pyrogallol, gallic acid or its ester as a retarder.

Pyrogallol is represented by formula I, gallic acid is represented by formula

II and its ester is represented by formula III (wherein R is a 1-sim;18C

alkyl). When the amount thereof is less than 0.5wt%, an effect of retarding

the reaction between the resol type phenolic resin and the epoxy resin is

insufficient, while when the amount is more than 8.0wt%, no increased effect of

retarding the reaction is obtd. and instead an adverse effect on the

characteristics is exhibited.

COPYRIGHT: (C)1988, JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-63770

| ⑤ Int. Cl. <sup>4</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号    | ④ 公開 昭和63年(1988)3月22日 |
|-------------------------|-------|-----------|-----------------------|
| C 09 J 3/16             | J F P | A-6681-4J |                       |
| C 08 L 29/14            | L H A | 8620-4J   |                       |
| C 09 J 3/14             | J C V | B-6681-4J |                       |
| 3/16                    | J E S | C-6681-4J |                       |
| // B 32 B 15/08         |       | N-2121-4F |                       |
| C 08 K 5/05             | C A M | 6845-4J   |                       |
| 5/09                    | C A M | 6845-4J   |                       |
| 5/10                    | C A M | 6845-4J   |                       |
|                         |       | 審査請求 有    | 発明の数 1 (全3頁)          |

⑥ 発明の名称 銅張積層板用接着剤

⑦ 特 願 昭61-208358

⑧ 出 願 昭61(1986)9月3日

⑨ 発 明 者 松 田 嘉 宗 兵庫県尼崎市南塚口町4丁目2番37号 利昌工業株式会社  
化学技術研究所内

⑩ 出 願 人 利昌工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番9号

⑪ 代 理 人 弁理士 鎌田 文二

## 明 細 書

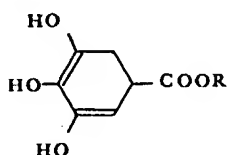
## 1. 発明の名称

銅張積層板用接着剤

## 2. 特許請求の範囲

1. ポリビニルブチラール樹脂、レゾール型フェノール樹脂およびエポキシ樹脂からなる接着剤において、反応抑制剤としてピロガロール、没食子酸または没食子酸エステルが樹脂固形分対比で0.5～8.0重量%の割合で配合されていることを特徴とする銅張積層板用接着剤。

## 2. 没食子酸エステルが



〔ここでRは炭素数1～18のアルキル基〕

である特許請求の範囲第1項記載の銅張積層板用接着剤。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

この発明は銅張積層板用接着剤に関するものである。

## 〔従来の技術〕

銅張積層板用接着剤は、たとえば溶融ハンダ液に浸漬しても腐れを生じないこと、回路幅が狭小でも強力な接着力を保つことなど、積層板加工途中の苛酷な条件に耐える性質を有することが必要である。そして電気機器の急速な進歩に伴って、これらの使用条件はますます過酷になる傾向にあり、常に引き剥がし強さは1.80 kg/cm以上、半田耐熱性は260℃で20秒以上が要求され、検査不要時代を迎えようとする昨今では特性レベルと安定性の向上とが強く要望されるようになって来た。従来これらの性能要求に対してポリビニルブチラール樹脂、レゾール型フェノール樹脂およびエポキシ樹脂を配合した接着剤が実用化されている。この接着剤にエポキシ樹脂が添加されることによつて銅箔界面との接着力向上、吸湿した絶縁基材に対する接着力の安定性向上およびエポ

キシ樹脂の構造もしくは2種以上の配合方法等の選択に伴う半田耐熱性の向上など多くの好ましい効果が認められているが、エポキシ樹脂を過剰に添加すると、逆に半田耐熱性を著しく低下させ、安定した接着力も得難くなつて来る。したがって、さらに反応性の高いレゾール型フェノール樹脂を使用して硬化物の架橋密度を高め、過剰のエポキシ樹脂によつても半田耐熱性が低下することなく接着力の安定した接着剤を得ようとする、エポキシ樹脂の硬化剂的役割をもつレゾール型フェノール樹脂が接着剤溶解時に50～60℃程度まで加熱されることによつてエポキシ樹脂と初期反応を起こし、最終硬化物の接着性能は低下し、著しくシエラライフが短くなるといった新たな問題が提起されるようになって来た。

〔発明が解決しようとする問題点〕

このように従来の技術においては、最近の過酷な使用条件に対応する絶縁基材と銅箔との接着力、その接着力の安定性、さらに安定した半田耐熱性を兼備する銅張積層板用接着剤は得られなかった

いが、反応生成物がベンゼン環1個につき0.7個以上のメチロール基を付加したもので、ゲル化時間が150℃で50～150秒程度のものが特に良好な特性を示すことから望ましいものであると言うことができる。さらにこの発明のエポキシ樹脂はビスフェノールAグリシジルエーテル型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型等のエポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂、高分子型エポキシ樹脂、可撓性エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂全般にわたるものであるが、中でもエポキシ当量が180～350程度のビスフェノールAグリシジルエーテル型エポキシ樹脂またはそれ以上のエポキシ当量を有するエポキシ樹脂とフェノールノボラック型エポキシ樹脂もしくは多官能エポキシ樹脂との混合物などはハンダ耐熱性、接着力をより向上させるという点で望ましい樹脂である。さらにこの発明における有機溶剤は上記接着剤を溶解させるものであるならば特に限定されるものではない。

つぎに、この発明においてレゾール型フェノール

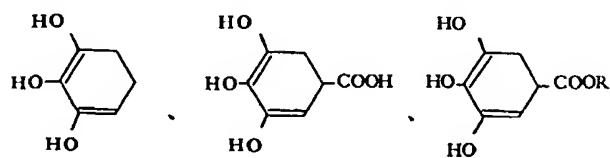
という問題点があった。

〔問題点を解決するための手段〕

上記の問題点を解決するために、この発明はポリビニルブチラール樹脂、レゾール型フェノール樹脂およびエポキシ樹脂からなる接着剤において、反応抑制剤としてピロガロール、没食子酸または没食子酸エステルを樹脂固形分対比で0.5～8.0重量%の割合で配合して銅張積層板用接着剤とする手段を採用したものである。以下その詳細を述べる。

まず、この発明のポリビニルブチラール樹脂は、ブチラール化度および重合度において特に限定されるものではないが、ブチラール化度75重量%以上、重合度1500～2500程度のものが特に良好な特性を示すので望ましいものと言える。また、レゾール型フェノール樹脂はフェノール、クレゾール、アルキルフェノールまたはビスフェノールAなどのフェノール類とアルデヒド類とをアルカリ性触媒の存在下で反応させて得られる液状樹脂であり特に合成比率など制限されるものではない

ル樹脂とエポキシ樹脂とが溶解時の50～60℃程度の加熱のもとに起こす反応の抑制剤として配合するピロガロールまたは没食子酸さらにはそのエステルはそれぞれ



〔ここでRは炭素数1～18のアルキル基〕

で示される一連の化合物であり、その配合量を樹脂固形分対比で0.5～8.0重量%とする理由は、0.5重量%未満の少量ではレゾール型フェノール樹脂とエポキシ樹脂との反応抑制効果は不充分であり、また8.0重量%を越える多量ではこれ以上の反応抑制効果は認められず、逆に特性に対して悪影響を及ぼすようになって好ましくないからである。

〔作用〕

この発明のようにピロガロール、没食子酸また



は没食子酸エステルによつてレゾール型フェノール樹脂とエポキシ樹脂との初期反応は抑制され、シエラライフを著しく向上させ、しかも、最終硬化反応に影響を与えることなく初期の安定した高い接着性能を発現させるものと考えられる。

〔実施例〕

実施例 1 :

平均重合度 2000、ブチラール化度 80%以上のポリビニルブチラール樹脂（電気化学工業株式会社製：商品名デソカブチラール 5000A）48重量%と、メチロール化度 0.99、ゲル化時間 150℃、120秒のレゾール型フェノール樹脂 28重量%と、エポキシ当量 230～280のビスフェノール A グリシジルエーテル型エポキシ樹脂（シエル化学株式会社製：商品名エビコート 828）24重量%と、さらに反応抑制剤として、ピロガロール 1重量%（樹脂固形分に対し）とを、メタノールおよびトルエンの等量混合溶剤によつて樹脂固形分が 20%になるように溶解させ、銅張積層板用接着剤を得た。このようにして得られ

た接着剤を密封し、オープン中で 60℃、20時間加熱処理し、厚 35 μm の銅箔に塗布（塗工量 30 g/m<sup>2</sup>）・乾燥（150℃、2.5分）させ、別途常態基材（フェノール樹脂含浸基材）および吸湿基材（フェノール樹脂含浸基材を 40℃、湿度 90%の恒温恒湿槽中において 5分間処理した基材）のそれぞれに対してこの接着剤塗工銅箔を重ね加熱加圧して銅張積層板を作製し、JIS-C 6481 に準拠してハンダ耐熱性（秒）および引き剥し強度（kg/cm）を測定した。その結果を表にまとめた。

実施例 2 および 3 :

反応抑制剤としてピロガロールに代えて没食子酸およびその n-プロピルエステルを用いた以外は全く実施例 1 と同じ操作を行なつて接着剤を調製し、同様の特性を調べた。得られた結果を表に併記した。

比較例 :

反応抑制剤を使用しなかったこと以外は実施例 1 と同じ操作を行なつて接着剤を調製し、同様の

特性を調べた。得られた結果を表に併記した。

表

|                  |                 |               | 実 施 例 |      |      | 比較例  |
|------------------|-----------------|---------------|-------|------|------|------|
|                  |                 |               | 1     | 2    | 3    |      |
| 配<br>合<br>量      | ピロガロール（重量％）     |               | 1     | —    | —    | —    |
|                  | 没食子酸            |               | —     | 1    | —    | —    |
|                  | 没食子酸 n-プロピルエステル |               | —     | —    | 1    | —    |
| 測<br>定<br>結<br>果 | 常態基材            | ハンダ耐熱性（秒）     | 40    | 45   | 36   | 25   |
|                  |                 | 引き剥し強度(kg/cm) | 2.27  | 2.39 | 2.37 | 2.29 |
|                  | 吸湿基材            | ハンダ耐熱性（秒）     | 15    | 18   | 13   | 9    |
|                  |                 | 引き剥し強度(kg/cm) | 2.00  | 2.05 | 2.08 | 1.85 |

表から明らかなように、この発明の反応抑制剤を使用した実施例 1～3 はいずれも 60℃、20時間の加熱処理後においてもハンダ耐熱性、引き剥し強度の低下は認められず、比較例よりも遥かに安定して優れた性能を有する接着剤であることがわかった。

〔効果〕

以上述べたように、この発明の銅張積層板用接着剤は加熱処理後においても優れたハンダ耐熱性および絶縁基材（乾燥または吸湿のいずれを問わず）と銅箔との安定した接着性を示し、銅張積層板に対する最近の過酷な使用条件にも充分対応し得るものであるから、この発明の意義はきわめて大きいと言える。

特許出願人 利昌工業株式会社

同 代理人 鎌 田 文 二